

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-31319

(43)公開日 平成10年(1998)2月3日

(51)Int.Cl. ^a	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 5/06	3 1 2		G 0 3 G 5/06	3 1 2
	3 2 2			3 2 2

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 27 頁)

(21)出願番号 特願平8-202736

(22)出願日 平成8年(1996)7月15日

(71)出願人 000169466

高砂香料工業株式会社

東京都港区高輪3丁目19番22号

(72)発明者 松嶋 義正

神奈川県平塚市西八幡1丁目4番11号 高砂香料工業株式会社総合研究所内

(72)発明者 小林 透

神奈川県平塚市西八幡1丁目4番11号 高砂香料工業株式会社総合研究所内

(72)発明者 杉山 弘

神奈川県平塚市西八幡1丁目4番11号 高砂香料工業株式会社総合研究所内

(74)代理人 弁理士 吉嶺 桂 (外1名)

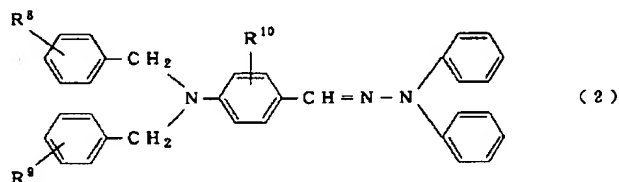
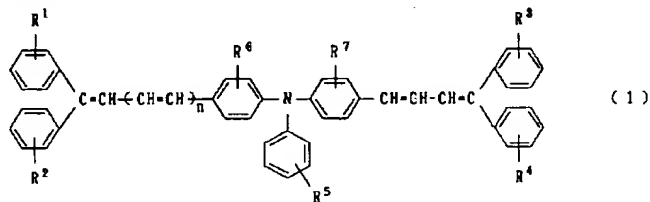
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電荷輸送材料及び該電荷輸送材料を含有する電子写真感光体

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 電荷輸送層中で安定で、高キャリア移動度が発現でき、電子写真感光体を形成した際の諸特性に優れた電荷輸送材料及び電子写真感光体を提供する。

【解決手段】 下記一般式(1)のトリフェニルアミン化合物の少なくとも1種と一般式(2)のヒドラゾン化合物の少なくとも1種とを含有することを特徴とする。

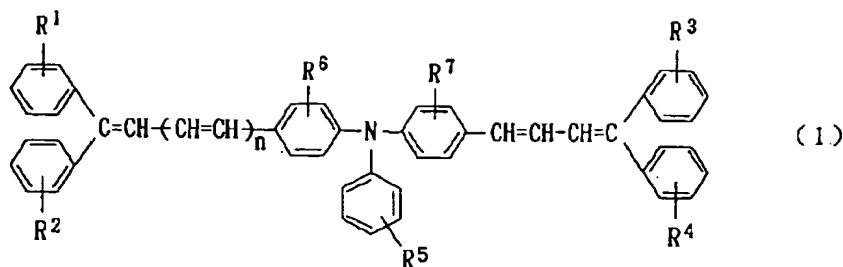


(式中、R¹～R¹⁰は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキル基、ハロゲン原子などでnは0又は1を示す。)

【特許請求の範囲】

【化1】

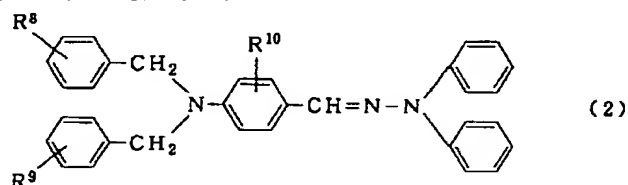
【請求項1】 一般式(1)



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 はそれぞれ同一であっても異なってもよく、水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアリール基を示し、 n は

0又は1を示す。)で表されるトリフェニルアミン化合物の少なくとも1種と、一般式(2)

【化2】

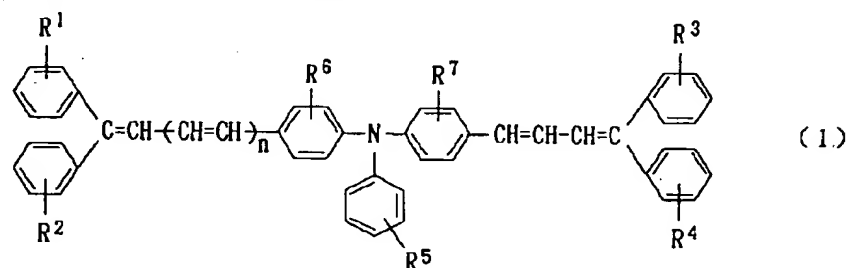


(式中、 R^8 、 R^9 、 R^{10} はそれぞれ同一であっても異なってもよく、水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲン原子を示す。)で表されるヒドラゾン化合物の少なくとも1種を含有することを特徴とす

る電荷輸送材料。

【請求項2】 一般式(1)

【化3】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 はそれぞれ同一であっても異なってもよく、水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアリール基を示し、 n は0又は1を示す。)で表されるトリフェニルアミン化合物を5乃至50重量%含有することを特徴とする請求項1記載の電荷輸送材料。

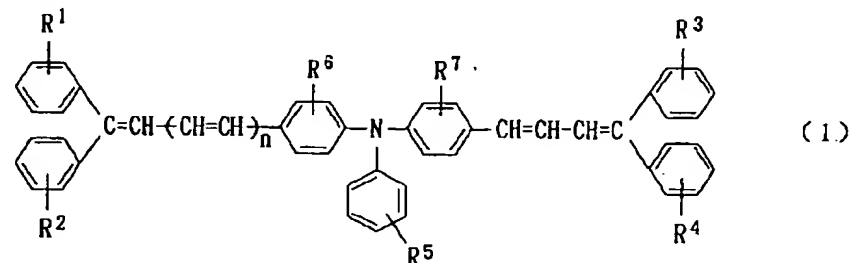
【請求項3】 請求項1及び請求項2のいずれか1項に記載の電荷輸送材料を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

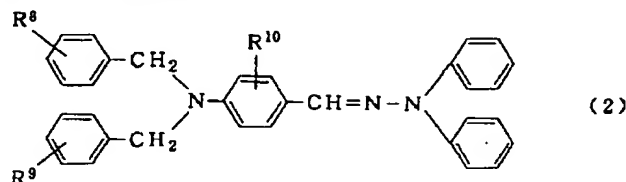
【発明の属する技術分野】本発明は、一般式(1)

【化4】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 はそれぞれ同一であっても異なってもよく、水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアリール基を示し、 n は

0又は1を示す。)で表されるトリフェニルアミン化合物の少なくとも1種と、一般式(2)
【化5】



(式中、 R^8 、 R^9 、 R^{10} はそれぞれ同一であっても異なってもよく、水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲン原子を示す。)で表されるヒドラゾン化合物の少なくとも1種を含有することを特徴とする電荷輸送材料、及び該電荷輸送材料を含有して成る電子写真感光体に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、無機系の光導電性材料としては、アモルファスシリコン、アモルファスセレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛等が用いられているが、製造が困難であるため高価であったり、毒性があり環境保護の観点から問題の有る場合がある。一方、有機系の光導電体としては、光導電体を電荷発生材料と電荷輸送材料とに機能分離した形態が提案されている(例えば、米国特許第3,791,826号)。特に、電荷発生材料と電荷輸送材料との組み合わせからなる積層型感光体においては、電荷担体(キャリア)の発生効率の大きい物質を電荷発生材料として用い、かつ電荷輸送能力の高い物質を電荷輸送材料として組み合わせることによって高感度の電子写真感光体が得られる可能性がある。このうち、電荷輸送材料に要求されることは、電荷発生層で生成したキャリアを効率良く受け取り、感光体層内を速く移動させ、表面電荷を速やかに消滅させることである。キャリアが単位電界当りに移動する速さをキャリア移動度と呼び、このキャリア移動度が高いということはキャリアが電荷輸送層内を速く移動するということである。このキャリア移動度は電荷輸送材料固有のものであり、従って、高いキャリア移動度を達成するためには、キャリア移動度の高い材料を使用する必要があるが、未だ十分なレベルに達しているとは言えないのが現状である。

【0003】また、電荷輸送材料を結着剤ポリマーと共に有機溶剤に溶解させ、塗布して用いる場合に、塗膜において結晶の析出やピンホールの生成のない均質な有機薄膜を形成する必要がある。これは、得られた薄膜に高電界を印加するため、微結晶部やピンホールが生成したところで絶縁破壊が起きたり、画像ノイズの原因になるためである。従って、電荷輸送材料として使用する物質については、結着剤ポリマーとの相溶性が良く、均質な電荷輸送層を形成できるものが望ましい。更に、電荷発生材料及び電荷輸送材料の特性が共に良くても、電荷発

生材料から電荷輸送材料へのキャリアの注入、即ち、電荷発生層から電荷輸送層への電荷の注入が効率よく行われることが重要である。この電荷の注入は電荷発生材料(又は電荷発生層)と電荷輸送材料(又は電荷輸送層)の界面の特性によるものであって、各種材料間で一様ではない。以上のように、電荷輸送材料には種々の条件が要求されるため、いろいろな特性を有する電荷輸送材料の開発が行われている。

【0004】従来から、電荷輸送材料としては、ヒドラゾン化合物、スチリル化合物、トリフェニルアミン化合物、或いはポリ-N-ビニルカルバゾールやオキサジアゾール等の複素環化合物等が知られている。例えば、特開平7-173,112号公報に記載されたトリフェニルアミン化合物は、キャリア移動度が非常に高く、高感度の感光体を与えることができ、また、ハロゲン系有機溶剤に比較的良く溶解し、結着剤ポリマーと共に電荷輸送層を形成することができる。しかし、ハロゲン系有機溶剤を使用して当該化合物を比較的高い濃度で使用して作製した感光体ではクラックが発生する場合があります、また、ハロゲン系有機溶剤が環境保護の観点から使用を制限され、感光体の製造過程においても非ハロゲン系有機溶剤に比べて溶解性が十分とは言えない。

【0005】また、特開昭59-223,432号公報や特開昭60-255,854号公報に記載されたヒドラゾン化合物は、結着剤ポリマーへの溶解性が良く、十分に高い電位に帯電させることができるが、ヒドラゾン構造を有するため光疲労を起こし易く、繰り返して使用した場合に残留電位が上昇するという欠点を有している。更に、特開昭63-223,755号公報には、ヒドラゾン化合物とテトラフェニルブタジエン化合物との混合物を使用して得られる感光体が光疲労現象を起こし難いことが記載されているが、このような感光体でも未だ光感度が十分に高いものとは言えない。

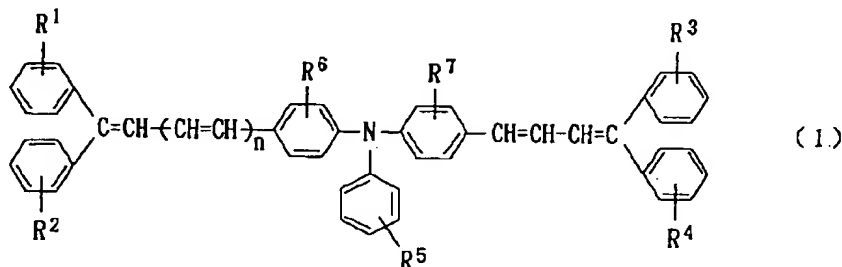
【0006】

【発明が解決しようとする課題】前述した通り、公知の化合物を用いた電荷輸送材料において、例えば、暗所での帯電性能が高いこと、静電荷保持能が高いこと、光照射時に発生した電荷の移動度が高いこと、或いは結着剤ポリマーへの溶解性が高く均質な電荷輸送層を形成することができること等の望ましい諸特性を必ずしも全て満

足するものが得られていない。また、二つの正孔移動材を混合して用いた場合でも、ある混合割合ではそれぞれを単独で用いた場合よりも移動度が低下してしまい、例え両化合物が共に高い移動度を有するものを使用したとしても、特性的には劣ってしまうのが一般的である。従って、電荷輸送材料においては製膜化したときに安定で、高いキャリア移動度が発現でき、しかも電子写真感光体を形成したときの諸特性においても優れている新しい素材が望ましく、このような優れた特性を備えた新しい素材を電荷輸送材料として含有する電子写真感光体が望まれている。

【0007】

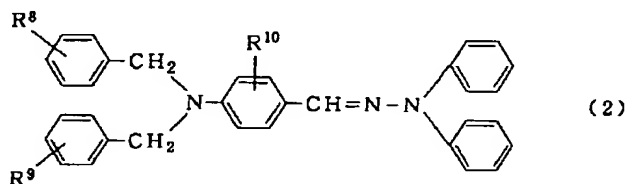
【課題を解決するための手段】本発明者らは、均一で安



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 はそれぞれ同一であっても異なってもよく、水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアリール基を示し、 n は

0又は1を示す。)で表されるトリフェニルアミン化合物の少なくとも1種と、一般式(2)

【化7】



(式中、 R^8 、 R^9 、 R^{10} はそれぞれ同一であっても異なってもよく、水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲン原子を示す。)で表されるヒドラゾン化合物の少なくとも1種を含有する電荷輸送材料を提供するものである。

【0009】また、本発明は、該電荷輸送材料を含有して成る電子写真感光体を提供するものでもある。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明における前記一般式(1)で表されるトリフェニルアミン化合物における置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 はそれぞれ同一であっても異なってもよく、水素原子、低級アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアリール基を示す。このうち、低級アルキル基としては、炭素数1~4個のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基等が挙げられるが、特にメチル基、エチル基が好ましい。低級アルコキシ基としては、

炭素数1~4個のアルコキシ基、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。また、置換基を有していてもよいアリール基としては、フェニル基、 p -トリル基や2,4-ジメチルフェニル基等の低級アルキル基で置換されたフェニル基、 p -メトキシフェニル基等の低級アルコキシ基で置換されたフェニル基、 p -クロロフェニル基等のハロゲン原子で置換されたフェニル基等が挙げられる。

【0011】本発明の前記一般式(1)で表されるトリフェニルアミン化合物の好ましい具体例としては、以下の表1、表2及び表3に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。表1、表2及び表3の中で使用する略記号はそれぞれ以下の意味を示すが、本明細書における以降の記載の各化合物で用いられている略記号についても同様な意味を示す。なお、数字はフェニル基における置換位置を示す(例えば、4-Meはフ

エニル基の4位に置換するメチル基を意味する。)

Me メチル基
Et エチル基
Cl 塩素原子
Br 臭素原子

MeO

p-Tol

【0012】

【表1】

メトキシ基

p-トリル基

一般式 (1)

例示 化合物	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷
1	0	H	H	H	H	H	H	H
2	0	H	H	H	H	H	2-Me	2-Me
3	0	H	H	H	H	H	3-Me	3-Me
4	0	H	H	H	H	4-Me	H	H
5	0	H	H	H	H	4-Me	2-Me	2-Me
6	0	H	H	H	H	4-MeO	H	H
7	0	H	H	H	H	4-MeO	2-Me	2-Me
8	0	H	H	H	H	4-(p-Tol)	H	H
9	0	H	H	H	H	4-(p-Tol)	2-Me	2-Me
10	0	H	H	H	H	4-Br	H	H
11	0	H	H	H	H	4-Br	3-Me	3-Me
12	0	H	H	H	H	4-Cl	H	H
13	0	H	H	H	H	4-Cl	3-Me	3-Me
14	0	H	H	4-Me	4-Me	H	H	H
15	0	H	H	4-Me	4-Me	3-Me	H	H
16	0	3-Me	3-Me	H	H	H	H	H
17	0	3-Me	3-Me	H	H	3-Me	H	H
18	0	3-Me	3-Me	4-Me	4-Me	H	H	H
19	0	3-Me	3-Me	4-Me	4-Me	3-Me	H	H
20	0	4-Me	4-Me	4-Me	4-Me	H	H	H

【0013】

【表2】

一般式 (1)

例示 化合物	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷
21	1	H	H	H	H	H	H	H
22	1	H	H	H	H	H	2-Me	2-Me
23	1	H	H	H	H	2-Me	H	H
24	1	H	H	H	H	4-Me	H	H
25	1	H	H	H	H	4-Me	3-Me	3-Me
26	1	H	H	H	H	4-MeO	H	H
27	1	H	H	H	H	4-MeO	3-Me	3-Me
28	1	H	H	H	H	4-(p-Tol)	H	H
29	1	H	H	H	H	4-(p-Tol)	2-Me	2-Me
30	1	H	H	3-Me	3-Me	H	H	H
31	1	H	H	3-Me	3-Me	4-Me	H	H
32	1	H	H	4-Me	4-Me	H	H	H
33	1	H	H	4-Me	4-Me	4-Me	H	H
34	1	H	H	4-Me	4-Me	4-Br	H	H
35	1	H	H	4-Me	4-Me	4-Br	3-Me	3-Me
36	1	H	H	4-Cl	4-Cl	H	H	H
37	1	H	H	4-Cl	4-Cl	4-Me	H	H
38	1	H	4-Me	H	4-Me	H	H	H
39	1	H	4-Me	H	4-Me	4-Me	H	H

【0014】

【表3】

一般式 (1)

例示化合物	n	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷
40	1	3-Me	3-Me	4-Me	4-Me	H	H	H
41	1	3-Me	3-Me	4-Me	4-Me	2-Me	H	H
42	1	4-Me	4-Me	4-Me	4-Me	H	H	H
43	1	4-Me	4-Me	4-Me	4-Me	H	2-Me	2-Me
44	1	4-Me	4-Me	4-Me	4-Me	H	3-Me	3-Me
45	1	4-Me	4-Me	4-Me	4-Me	2-Me	H	H
46	1	4-Me	4-Me	4-Me	4-Me	4-Me	3-Me	3-Me
47	1	4-Me	4-Me	4-Me	4-Me	4-Me	H	H
48	1	4-Me	4-Me	4-Me	4-Me	4-Me	2-Me	2-Me
49	1	4-Me	4-Me	4-Me	4-Me	4-Et	3-Me	3-Me
50	1	4-Me	4-Me	4-Me	4-Me	4-Et	H	H
51	1	4-Me	4-Me	4-Me	4-Me	4-Et	2-Me	2-Me
52	1	4-Me	4-Me	4-Me	4-Me	4-MeO	H	H
53	1	4-Me	4-Me	4-Me	4-Me	4-(p-Tol)	H	H
54	1	4-Me	4-Me	4-Me	4-Me	4-Br	H	H
55	1	4-Me	4-Me	4-MeO	4-MeO	H	H	H
56	1	4-Me	4-Me	4-Cl	4-Cl	H	H	H
57	1	4-MeO	4-MeO	4-MeO	4-MeO	H	H	H
58	1	4-MeO	4-MeO	4-MeO	4-MeO	4-Me	H	H
59	1	4-Cl	4-Cl	4-Cl	4-Cl	H	H	H
60	1	4-Cl	4-Cl	4-Cl	4-Cl	4-Me	H	H

【0015】また、本発明における前記一般式(2)で表されるヒドラゾン化合物における置換基R⁸、R⁹、R¹⁰はそれぞれ同一であっても異なってもよく、水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアリール基を示す。このうち、低級アルキル基としては、炭素数1~4個のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基等が挙げられるが、特にメチル基、エチル基が好ましい。アルコキシ基としては、炭素数1~4個のアルコキシ基、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。また、置換基を有してもよいアリール基としては、フェニル基、p-トリル基や2,4-ジメチルフェニル基等の低級アルキル基で置換されたフェニル基、p-

-メトキシフェニル基等の低級アルコキシ基で置換されたフェニル基、p-クロロフェニル基等のハロゲン原子で置換されたフェニル基等が挙げられる。

【0016】本発明の前記一般式(2)で表されるヒドラゾン化合物の好ましい具体例としては、以下の表4に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。表4中で使用する略記号はそれぞれ以下の意味を示すが、本明細書における以降の記載の各化合物で用いられている略記号についても同様な意味を示す。なお、数字はフェニル基における置換位置を示す(例えば3-Prはフェニル基の3位に置換するプロピル基を意味する。)

Pr プロピル基

【0017】

【表4】

一般式 (2)

例示化合物	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰
61	H	H	H
62	H	H	2-Me
63	H	H	3-Me
64	H	H	2-MeO
65	4-Me	H	H
66	4-Me	H	2-Me
67	4-Me	H	2-Et
68	4-Me	H	2-Pr
69	2-Me	H	H
70	4-Me	4-Me	H
71	4-Me	4-Me	2-Me
72	4-Me	4-Me	2-Pr
73	4-MeO	H	H
74	4-MeO	H	2-Me
75	4-MeO	4-MeO	H
76	4-MeO	4-MeO	2-Me
77	4-MeO	4-MeO	2-Cl
78	4-Cl	H	H
79	4-Cl	H	2-Me
80	4-Cl	4-Cl	H

【0018】本発明に係わる電荷輸送材料は、前記一般式(1)で表されるトリフェニルアミン化合物の少なくとも1種と前記一般式(2)で表されるヒドラゾン化合物の少なくとも1種との混合物を含有して成るが、両化合物の混合物を得るための調製方法に特に制限はない。本発明に係わる電荷輸送材料に含有されるトリフェニルアミン化合物とヒドラゾン化合物の混合割合は、トリフェニルアミン化合物を5～95重量%の範囲で 사용할ことができるが、好ましくは5～50重量%である。

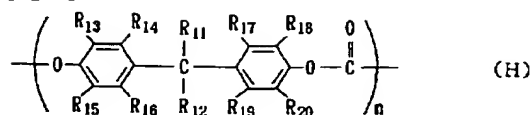
【0019】電荷輸送層は、前記一般式(1)で表されるトリフェニルアミン化合物と前記一般式(2)で表されるヒドラゾン化合物との混合物及び結着剤とを、適当な溶剤に溶解させた溶液を導電性支持体又は電荷発生層に塗布し、乾燥させることにより形成することができる。結着剤は、通常、感光体の帯電性や感度などの電気特性ばかりでなく、感光層の接着強度や硬度、耐磨耗性などの機械的強度に影響して感光体の耐久性を左右したり、また、塗布液における粘度や電荷発生材料の分散安定性等、製造条件にも影響を与えるため、結着剤の選択により感光体の性能が大きく変化する可能性がある。従って、本発明において使用される結着剤としては、例えば、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリスチレン、

ポリアクリレート、ポリメタアクリレート、ポリアミド、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン、或いはこれらの共重合体及び混合物等を挙げることができる。また、このような絶縁性ポリマーの他にポリビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセン、ポリシランなどの有機光導電性ポリマーも使用できる。

【0020】これらの結着剤の中でも、使用に際して特に好適なのはポリカーボネートである。該ポリカーボネートとしては、式(H)で示されるビスフェノールメタン型のポリカーボネートを挙げることができる。具体的には、式(H-1)で表されるビスフェノールA型のポリカーボネート(例えば、三菱瓦斯化学(株)製のユーピロンEシリーズなど)、式(H-2)で表されるビスフェノールZ型ポリカーボネート樹脂(例えば、三菱瓦斯化学(株)製のポリカーボネートZシリーズなど)、或いは式(H-3)や式(H-4)で表されるポリカーボネート及びこれらの混合物や共重合物が挙げられる。これらのポリカーボネート類は、感光体を形成したときにヒビ割れやキズが発生しにくいように、比較的高分子量であることが望ましい。

【0021】

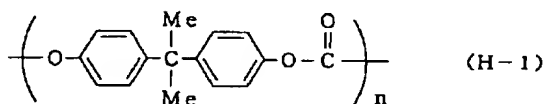
【化8】



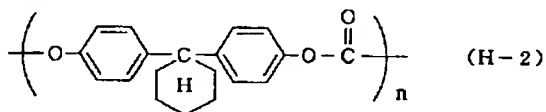
(式中、 R_{11} 、 R_{12} はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、アリール基を示し、 R_{11} 及び R_{12} は環状に結合していてもよい。 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 、 R_{20} はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基を示し、 n は整数を示す。)

【0022】

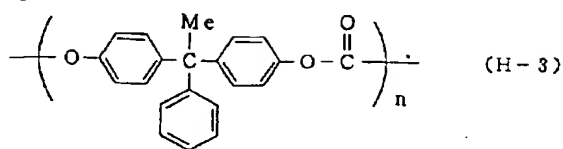
【化9】



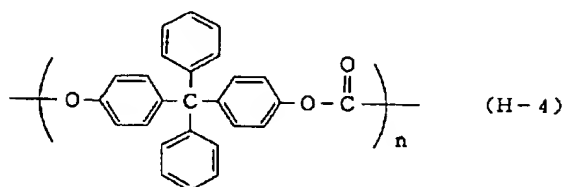
【化10】



【化11】

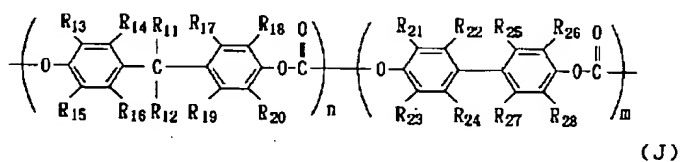


【化12】



【0023】共重合物としては、例えば、式(H)のモノマー単位として適宜組み合わせたものが使用できるが、好適には式(J)で表わされるビスフェノール/ビスフェノール型共重合ポリカーボネート樹脂(特開平4-179,961号公報)が挙げられる。

【化13】



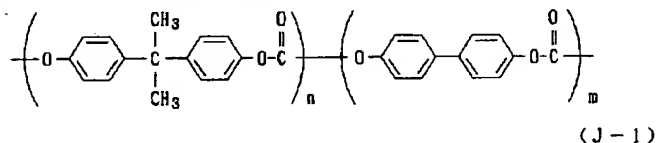
(式中、 R_{11} 、 R_{12} はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、アリール基を示し、 R_{11} 及び R_{12} は環状に結合していてもよい。 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 、 R_{20} はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基又はアリール基を表し、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} 、 R_{26} 、 R_{27} 、 R_{28} はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基を示し、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 及び R_{24} 、 R_{25} 、 R_{26} 、 R_{27} 、 R_{28} はそれぞれ独立して環状に結合し

ていてもよい。 m 及び n は整数を示す。)

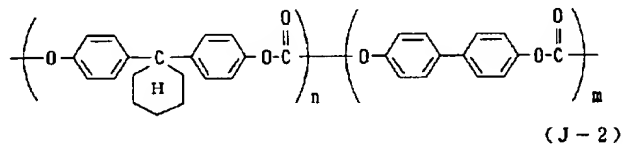
【0024】また、ビスフェノール共重合ポリカーボネートの具体例としては、例えば、式(J-1)、式(J-2)、式(J-3)、式(J-4)で表されるビスフェノール/ビスフェノール型ポリカーボネート樹脂(m と n の比は任意の割合であってよい)を挙げることができる。

【0025】

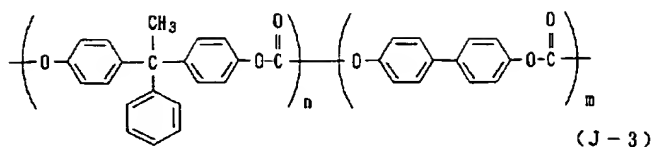
【化14】



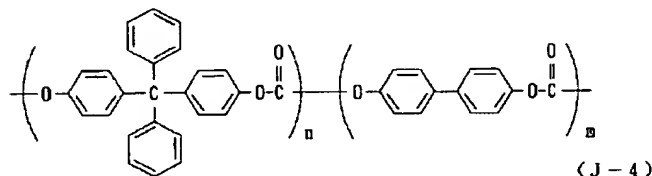
【化15】



【化16】



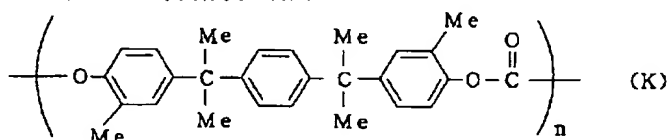
【化17】



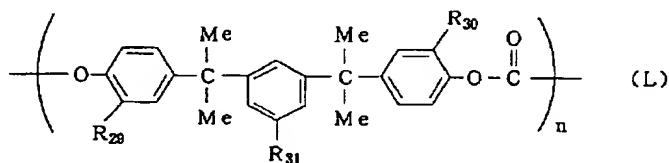
【0026】また、上述したポリカーボネートの他に、繰返し単位が式(K)及び式(L)で示されるポリカーボネート(特開平6-214, 412号公報及び特開

平6-222, 581号公報)を挙げることができる。

【化18】



【化19】



(式中、 R_{29} 、 R_{30} 、 R_{31} はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アリールアルキル基を示す。)

【0027】これらの結着剤と本発明に係わる電荷輸送材料との配合割合は、任意の割合でも良いが、通常は結着剤100重量部当たり電荷輸送材料を10~1,000重量部、好ましくは25~500重量部添加される。また、得られる電荷輸送層の膜厚は一般に2~40 μm であるが、好ましい範囲は5~30 μm である。

【0028】このような電荷輸送層を形成する際に使用される有機溶剤としては、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル類、酢酸エチル、酢酸メチルなどのエステル類、塩化メチレン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、ジクロロエチレン、四塩化炭素、トリクロロエチレン、トリクロロエタンなどの脂肪族ハロゲン化炭化水素或いはベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどの芳香族化合物等、又はこれらの混合物の形で使用することができる。

【0029】上述のようにして得られる電荷輸送層は、

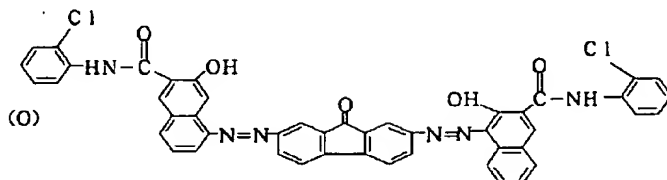
電荷発生層と電気的に接続されており、電界の存在下で電荷発生層から注入されたキャリアを受け取ると共に、これらのキャリアを表面まで輸送できる機能を有している。この際、この電荷輸送層は導電性基体上の電荷発生層の上に積層されていても良く、または、電荷発生層の下に積層されていても良いが、電荷発生層の上に積層されていることが望ましい。

【0030】電荷発生層としては、セレン、セレン-テルル、アモルファスシリコンなどの無機の電荷発生材料、ピリリウム塩系染料、チアピリリウム塩系染料、アズレニウム塩系染料、チアシアニン系染料、キノシアニン系染料などのカチオン染料、スクアリウム塩系顔料、フタロシアニン系顔料、アントアントロン系顔料、ジベンズピレンキノン系顔料、ピラントロン系顔料などの多環キノン顔料、インジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、アゾ顔料、ピロロピロール系顔料などの有機電荷発生物質から選ばれた材料を単独乃至は組み合わせ用い、蒸着層あるいは塗布層として用いることができる。上述のような有機電荷発生物質のなかでも特に好ましくは、Chem. Rev. 1993年、93巻、449-486頁に記載された有機電荷発生物質が挙げられる。具体的にはフタロシアニン系顔料が好ましい。

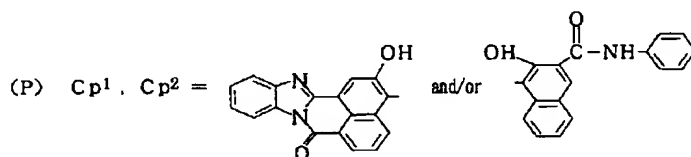
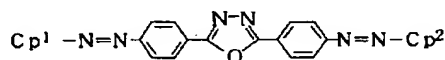
【0031】ここで、特にフタロシアニン系顔料として

は、オキソチタニウムフタロシアニン (TiOPc)、銅フタロシアニン (CuPc)、無金属フタロシアニン (H_2Pc)、ヒドロキシガリウムフタロシアニン ($HOGaPc$)、バナジウムフタロシアニン (VOPc)、クロインジウムフタロシアニン (ClInPc) が挙げられる。更に詳細には、TiOPcとしては α 型-TiOPc、 β 型-TiOPc、 γ 型-TiOPc、m型-TiOPc、Y型-TiOPc、A型-TiOPc、B型-TiOPc、TiOPcアモルファス及びジメチルエチレングリコシドチタニウムフタロシアニンが挙げ

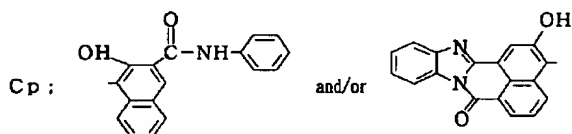
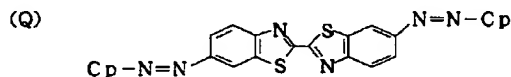
ビスアゾ顔料



【化21】

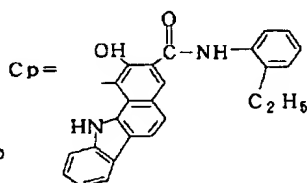
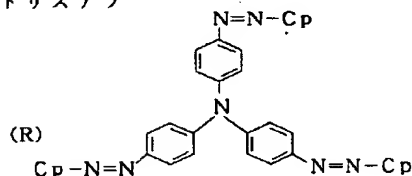


【化22】



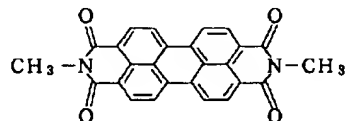
【化23】

トリスアゾ

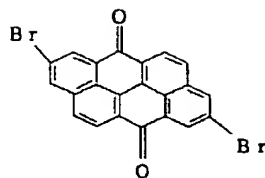


【0033】更に、次の構造式で示されるベリレン系化合物又は多環キノン系化合物も好ましい。

【化24】



【化25】



これらのもの以外でも、光を吸収し高い効率で電荷を発生する材料であれば、いずれの材料でも使用することができる。

【0034】本発明の感光体に使用される導電性支持体としては、銅、アルミニウム、銀、鉄、亜鉛、ニッケル等の金属や合金の箔乃至は板をシート状又はドラム状にしたものが使用され、或いはこれらの金属をプラスチックのフィルムや円筒等に真空蒸着、電解メッキしたもの、或いは導電性ポリマー、酸化インジウム、酸化スズ等の導電性化合物の層をガラス、紙或いはプラスチックフィルム等の支持体上に塗布若しくは蒸着によって設けられたものが用いられる。

【0035】塗工は、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、スピナーコーティング法、ワイヤーバーコーティング法、ブレードコーティング法、ローラーコーティング法、カーテンコーティング法などのコーティング法を用いて行うことができる。乾燥は、室温における乾燥の後加熱乾燥する方法が好ましく、加熱乾燥は30～200℃の温度で5分～4時間の範囲で無風又は送風下で行うことが好ましい。

【0036】感光体の耐久性向上のため、本発明における感光層には必要に応じて紫外線吸収剤や酸化防止剤その他の添加剤が必要に応じて用いられる。種々の添加剤としては、例えば、特開平6-332, 206号公報に開示されているビフェニル系化合物、*m*-ターフェニル、ジブチルフタレート等の可塑剤や、シリコンオイル、グラフト型シリコンポリマー、各種フルオロカーボン類等の表面潤滑剤、ジシアノビニル化合物、カルバゾール誘導体などの電位安定剤、2-*tert*-ブチル-4-メチルフェノール、2, 6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノールなどのモノフェノール系酸化防止剤、ビスフェノール系酸化防止剤、高分子系フェノール系酸化防止剤、4-ジアザビシクロ〔2, 2, 2〕オクタンなどのアミン系酸化防止剤、サリチル酸系酸化防止剤、ジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネートなどの硫黄系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート等のヒンダードアミン系光安定剤、*d*1- α -トコフェロール(ビタミンE)等を挙げることができ

る。

【0037】このように作製した感光層上に、必要に応じて保護層を塗布、形成することができる。また、導電性支持体と感光層との間にバリアー機能と接着機能を有する下引き層を設けることもできる。下引き層を形成する材料としては、ポリビニルアルコール、ニトロセルロース、カゼイン、エチレン-アクリル酸共重合体、ナイロンなどのポリアミド、ポリウレタン、ゼラチン、酸化アルミニウムなどが挙げられる。下引き層の膜厚は0.1～5 μ m、好ましくは0.5～3 μ mが適当である。以上の様にして、一般式(1)で表されるトリフェニルアミン化合物の少なくとも1種と一般式(2)で表されるヒドラゾン化合物の少なくとも1種を含有してなる電荷輸送材料及び該電荷輸送材料を含有して成る電子写真感光体を得ることができる。

【0038】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

実施例1～7, 比較例1～2

ポリエステルフィルム上に蒸着したアルミニウム薄膜上に、オキシチタニウムフタロシアニン(TiOPc)を 10^{-6} Torrで約0.8 μ mの厚さに真空蒸着し、電荷発生層を形成した。表5に示した各供試化合物1部及び式(H-2)で表されるポリカーボネート樹脂(三菱瓦斯化学(株)製:商品名「ポリカーボネートZ-200」)1部を有機溶剤8部中で混合溶解した。この液をドクターブレードで上記電荷発生層上に塗布し、80℃で3時間乾燥させ感光体を作製した。

【0039】このようにして得られた電子写真感光体の電子写真特性を静電記録試験装置EPA-8200型(川口電機製作所製)を用いてスタティック方式により測定した。即ち、感光体を-6kVのコロナ放電を行って帯電せしめ、表面電位 V_0 (単位は-V)を測定し、これを暗所で5秒間保持した(表面電位 V_i (単位は-V))後、ハロゲンランプにより照度5ルックスの光を照射し、表面電位 V_i を1/2又は1/6に減衰させるに必要な露光量($E_{1/2}$ 又は $E_{1/6}$ (ルックス・秒))を求め、続いて照度5ルックスの光を10秒間照射後の表面残留電位 V_{R10} (-V)を求めた。なお、比較例1では供試化合物の一方の代わりに比較化合物1を用い、比較例2ではトリフェニルアミン化合物である例示化合物47のみを用いた。結果は表18に示した。

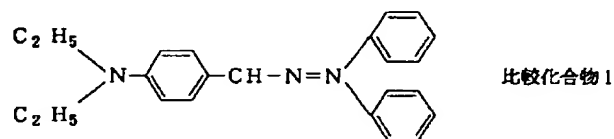
【0040】

【表5】

供試化合物 (使用量)	ポリマー	有機溶剤	電荷発生層
実施例1 例示化合物 1 (0.4部) 例示化合物 63 (0.6部)	H-2 (1部)	ジクロロエ タン	TiOPc 蒸着
実施例2 例示化合物 21 (0.5部) 例示化合物 63 (0.5部)	H-2 (1部)	ジクロロエ タン	TiOPc 蒸着
実施例3 例示化合物 42 (0.3部) 例示化合物 61 (0.7部)	H-2 (1部)	ジクロロエ タン	TiOPc 蒸着
実施例4 例示化合物 21 (0.5部) 例示化合物 63 (0.5部)	H-2 (1部)	トルエン	TiOPc 蒸着
実施例5 例示化合物 21 (0.5部) 例示化合物 63 (0.5部)	H-2 (1部)	テトラヒド ロフラン	TiOPc 蒸着
実施例6 例示化合物 47 (0.4部) 例示化合物 61 (0.6部)	H-2 (1部)	テトラヒド ロフラン	TiOPc 蒸着
実施例7 例示化合物 47 (0.4部) 例示化合物 61 (0.6部)	H-2 (1部)	ジオキサン	TiOPc 蒸着
〈比較例1〉 *1比較化合物 1 (0.4部) 例示化合物 63 (0.6部)	H-2 (1部)	ジクロロエ タン	TiOPc 蒸着
〈比較例2〉 例示化合物 47 (1.0部)	H-2 (1部)	ジクロロエ タン	TiOPc 蒸着

【0041】*1：比較化合物1は、次の構造式からなる。

【化26】



【0042】表18からも明らかな通り、実施例1～7の供試化合物を用いて作製した本発明の感光体は、比較化合物1を用いて作製した比較例1の感光体に比較して、残留電位が小さく、感度 $E_{1/6}$ も小さく、電子写真特性が優れていることが判明した。また、例示化合物47のみを用いて作製した比較例2の感光体では、製膜後、感光体膜中にクラックが生じた。

【0043】実施例8～13、比較例3
実施例1～7と同様にして電荷発生層を作製した。表6

に示した各供試化合物1部及び式(J-1)で表されるビスフェノールA/ビフェノール型共重合ポリカーボネート樹脂(出光興産(株)製)1部を用いた以外は、実施例1～7と同様に感光体を作製して電子写真特性を測定した。なお、比較例3では供試化合物の一方の代わりに比較化合物1を用いた。結果は表19に示した。

【0044】

【表6】

供試化合物 (使用量)	ポリマー	有機溶剤	電荷発生層
実施例8 例示化合物21 (0.5部) 例示化合物61 (0.5部)	J-1 (1部)	ジクロロエタン	TiOPc 蒸着
実施例9 例示化合物1 (0.4部) 例示化合物63 (0.6部)	J-1 (1部)	テトラヒドロフラン	TiOPc 蒸着
実施例10 例示化合物1 (0.4部) 例示化合物63 (0.6部)	J-1 (1部)	ジオキサン	TiOPc 蒸着
実施例11 例示化合物42 (0.3部) 例示化合物61 (0.7部)	J-1 (1部)	テトラヒドロフラン	TiOPc 蒸着
実施例12 例示化合物42 (0.3部) 例示化合物63 (0.7部)	J-1 (1部)	ジオキサン	TiOPc 蒸着
実施例13 例示化合物47 (0.4部) 例示化合物63 (0.6部)	J-1 (1部)	テトラヒドロフラン	TiOPc 蒸着
(比較例3) 比較化合物1 (0.4部) 例示化合物63 (0.6部)	J-1 (1部)	ジクロロエタン	TiOPc 蒸着

表19からも明らかな通り、実施例8～13の本発明の感光体は、比較化合物1を用いて作製した比較例3の感光体に比較して、残留電位が小さく、感度 $E_{1/8}$ も小さく、電子写真特性が優れていることが判明した。

【0045】実施例14～17、比較例4
特開平1-291, 256号公報に記載した方法に従って、ブチラール樹脂(積水化学工業(株)製:商品名「ポリビニルブチラールBL-1」)35部をテトラヒドロフラン1, 425部に溶解させて得た結着剤樹脂溶液に、結晶性オキシチタニルフタロシアニン40部を加え、ガラスビーズと共に2時間振動ミルを用いて分散させた。この分散液をポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムにアルミニウムを蒸着したシート上にワイ

ヤーバーを用いて塗布、乾燥し、電荷発生層を作製した。表7に示した各供試化合物1部及び式(H-2)で示されるポリカーボネート樹脂(三菱瓦斯化学(株)製:商品名「ポリカーボネートZ」)1部を有機溶剤8部中で混合溶解した。この液をドクターブレードで上記電荷発生層上に塗布し、80℃で3時間乾燥させ、感光体を作製した。このようにして得た感光体の電子写真特性を実施例1～7と同様にして測定した。なお、比較例4として供試化合物の一方の代わりに比較化合物1を用いた。結果を表20に示した。

【0046】

【表7】

供試化合物 (使用量)	ポリマー	有機溶剤	電荷発生層
実施例14 例示化合物 1 (0.5部) 例示化合物 6 1 (0.5部)	H-2 (1部)	ジクロロエ タン	TiOPc 蒸着
実施例15 例示化合物 4 7 (0.4部) 例示化合物 6 3 (0.6部)	H-2 (1部)	ジクロロエ タン	TiOPc 蒸着
実施例16 例示化合物 2 1 (0.5部) 例示化合物 6 3 (0.5部)	H-2 (1部)	テトラヒド ロフラン	TiOPc 蒸着
実施例17 例示化合物 4 7 (0.3部) 例示化合物 6 1 (0.7部)	H-2 (1部)	テトラヒド ロフラン	TiOPc 蒸着
(比較例4) 比較化合物 1 (0.4部) 例示化合物 6 3 (0.6部)	H-2 (1部)	ジクロロエ タン	TiOPc 蒸着

【0047】表20からも明らかな通り、実施例14～17の本発明の感光体は、比較例4の感光体に比較して、残留電位が小さく、感度 $E_{1/2}$ 及び感度 $E_{1/6}$ も小さく、電子写真特性が優れていることが判明した。

【0048】実施例18、19、比較例5
実施例14～17と同様にして電荷発生層を作製した。表8に示した各供試化合物1部及び式(J-1)で表されるビスフェノールA/ビフェノール型共重合ポリカー

ボネート樹脂(出光興産(株)製)を用いた以外は、実施例14～17と同様に感光体を作製して、電子写真特性を測定した。なお、対照として比較例4では供試化合物の一方の代わりに比較化合物1を用いた。結果を表21に示した。

【0049】

【表8】

供試化合物 (使用量)	ポリマー	有機溶剤	電荷発生層
実施例18 例示化合物 4 7 (0.4部) 例示化合物 6 3 (0.6部)	J-1 (1部)	ジクロロエ タン	TiOPc 蒸着
実施例19 例示化合物 1 (0.3部) 例示化合物 6 3 (0.7部)	J-1 (1部)	テトラヒド ロフラン	TiOPc 蒸着
(比較例5) 比較化合物 1 (0.4部) 例示化合物 6 3 (0.6部)	J-1 (1部)	ジクロロエ タン	TiOPc 蒸着

【0050】表21からも明らかな通り、実施例18、19を用いて作製した本発明の感光体は、比較化合物1を用いて作製した比較例5の感光体に比較して、残留電位が小さく、感度 $E_{1/2}$ 及び感度 $E_{1/6}$ も小さく、電子写真特性が優れていることが判明した。

【0051】実施例20～27、比較例6
クロルジアンブルー(CDB)1部をポリカーボネート樹脂(三菱瓦斯化学(株)製:商品名「ユーピロンE-2000」)1部をジクロロエタン30部を溶剤としてボールミルで5時間混練した。得られた顔料分散液をポリ

エチレンテレフタレート(PET)フィルム上にアルミニウムを蒸着したシート上にワイヤーバーを用いて塗布し、45℃で3時間乾燥して約1 μ mの厚さに電荷担体発生層を作った。

【0052】表9に示した供試化合物1部及び式(H-2)で表されるポリカーボネート樹脂(三菱瓦斯化学(株)製:商品名「ポリカーボネートZ」)1部を有機溶剤8部中で混合溶解した。この液をドクターブレードで電荷担体発生層上に塗布し、80℃で3時間乾燥させ感光体を作製した。このようにして得られた感光体の電

子写真特性評価を実施例1と同様にして測定した。なお、比較例6では供試化合物の一方の代わりに比較化合物1を用いた。結果は表22に示した。

【0053】

【表9】

供試化合物 (使用量)	ポリマー	有機溶剤	電荷発生層
実施例20 例示化合物 1 (0.4部) 例示化合物 63 (0.6部)	H-2 (1部)	ジクロロエ タン	CDB
実施例21 例示化合物 21 (0.5部) 例示化合物 63 (0.5部)	H-2 (1部)	ジクロロエ タン	CDB
実施例22 例示化合物 42 (0.3部) 例示化合物 61 (0.7部)	H-2 (1部)	ジクロロエ タン	CDB
実施例23 例示化合物 47 (0.4部) 例示化合物 63 (0.6部)	H-2 (1部)	ジクロロエ タン	CDB
実施例24 例示化合物 21 (0.5部) 例示化合物 63 (0.5部)	H-2 (1部)	トルエン	CDB
実施例25 例示化合物 21 (0.5部) 例示化合物 63 (0.5部)	H-2 (1部)	テトラヒド ロフラン	CDB
実施例26 例示化合物 47 (0.3部) 例示化合物 63 (0.7部)	H-2 (1部)	テトラヒド ロフラン	CDB
実施例27 例示化合物 47 (0.4部) 例示化合物 63 (0.6部)	H-2 (1部)	テトラヒド ロフラン	CDB
(比較例6) 比較化合物 1 (0.4部) 例示化合物 63 (0.6部)	H-2 (1部)	ジクロロエ タン	CDB

【0054】表22からも明らかな通り、実施例20～27の本発明の感光体は、比較化合物1を用いて作製した比較例6の感光体に比較して、残留電位が小さく、感度 $E_{1/6}$ も小さく、電子写真特性が優れていることが判明した。

【0055】実施例28～30、比較例7
実施例20～27と同様にして電子写真物質としてクロルジアンブルー(CDB)を用いた。電荷輸送物質として表10に示した各供試化合物1部及び式(J-1)で表されるビスフェノールA/ビフェノール型共重合ポリカーボネート樹脂(出光興産(株)製)を有機溶剤中で溶解した。この液をドクターブレードで電荷発生層上に

塗布し、80℃で3時間乾燥させ感光体を作製した。この感光体の電子写真特性評価を実施例1と同様にして測定した。なお、比較例7として供試化合物の一方の代わりに比較化合物1を用いた。比較化合物1は、式(J-1)で表わされるビスフェノールA/ビフェノール型共重合ポリカーボネート樹脂と共に有機溶剤としてジクロロエタン8部を用いて混合溶解した液を、ドクターブレードでCDBを用いた電荷発生層上に塗布し、80℃で3時間乾燥させ感光体を作製した。結果を表23に示した。

【0056】

【表10】

供試化合物 (使用量)	ポリマー	有機溶剤	電荷発生層
実施例28 例示化合物47 (0.4部) 例示化合物63 (0.6部)	J-1 (1部)	ジクロロエタン	CDB
実施例29 例示化合物1 (0.3部) 例示化合物63 (0.7部)	J-1 (1部)	テトラヒドロフラン	CDB
実施例30 例示化合物47 (0.4部) 例示化合物63 (0.6部)	J-1 (1部)	テトラヒドロフラン	CDB
(比較例7) 比較化合物1 (0.4部) 例示化合物63 (0.6部)	J-1 (1部)	ジクロロエタン	CDB

【0057】表23からも明らかな通り、本発明の感光体は、比較化合物1を用いて作製した感光体に比較して、残留電位が小さく、感度 $E_{1/2}$ 及び感度 $E_{1/6}$ も小さく、電子写真特性が優れていることが判明した。

【0058】実施例31～33、比較例8
x型無金属フタロシアニン($x-H_2Pc$)1部とブチラール樹脂(積水化学工業(株)製:ポリビニルブチラールBL-1)1部をテトラヒドロフラン30部を溶剤としてボールミルで5時間混練した。得られた顔料分散液をポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム上にアルミニウムを蒸着したシート上に塗布し、50℃で

2時間乾燥させた。更に、表11に示す各供試化合物1部及び式(H-2)で表されるポリカーボネート樹脂(三菱瓦斯化学(株)製:商品名「ポリカーボネートZ」)1部を有機溶剤8部中で混合溶解した。この液をドクターブレードで電荷発生層上に塗布し、80℃で3時間乾燥させ、感光体を作製した。この感光体の電子写真特性評価を実施例1～7と同様にして測定した。なお、比較例8として供試化合物の一方の代わりに比較化合物1を用いた。結果は表24に示した。

【0059】

【表11】

供試化合物 (使用量)	ポリマー	有機溶剤	電荷発生層
実施例31 例示化合物21 (0.5部) 例示化合物63 (0.5部)	H-2 (1部)	ジクロロエタン	$x-H_2Pc$
実施例32 例示化合物47 (0.4部) 例示化合物63 (0.6部)	H-2 (1部)	ジクロロエタン	$x-H_2Pc$
実施例33 例示化合物47 (0.4部) 例示化合物63 (0.6部)	H-2 (1部)	テトラヒドロフラン	$x-H_2Pc$
(比較例8) 比較化合物1 (0.4部) 例示化合物63 (0.6部)	H-2 (1部)	ジクロロエタン	$x-H_2Pc$

【0060】表24からも明らかな通り、実施例31～33の本発明の感光体は、比較例8の感光体に比較して、残留電位が小さく、感度 $E_{1/2}$ 及び感度 $E_{1/6}$ も小さく、電子写真特性が優れていることが判明した。

【0061】実施例34

電荷発生層としてx型無金属フタロシアニン($x-H_2Pc$)を用いた。電荷輸送物質として表12の供試化合物及び式(J-1)で表されるビスフェノールA/ビフ

エノール型共重合ポリカーボネート樹脂(出光興産(株)製)を有機溶剤中で溶解した。この液をドクターブレードで電荷発生層上に塗布し、80℃で3時間乾燥させ感光体を作製した。この感光体の電子写真特性評価を実施例1～7と同様にして測定した。結果を表25に示した。

【0062】

【表12】

供試化合物 (使用量)	ポリマー	有機溶剤	電荷発生層
実施例34 例示化合物42 (0.4部) 例示化合物61 (0.6部)	J-1 (1部)	テトラヒド ロフラン	$\pi-H_2$ P c

【0063】実施例35～38、比較例9

π 型無金属フタロシアニン ($\pi-H_2$ P c) 1部とブチラール樹脂 (積水化学工業 (株) 製: 商品名「ポリビニルブチラールBL-1」) 1部をテトラヒドロフラン30部を溶剤としてボールミルで5時間混練した。得られた顔料分散液をポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム上にアルミニウムを蒸着したシート上に塗布し、50℃で2時間乾燥させた。更に、表13に示した供試化合物1部及び式 (H-2) で表されるポリカーボ

ネート樹脂 (三菱瓦斯化学 (株) 製: 商品名「ポリカーボネートZ」) 1部を有機溶剤8部中で混合溶解した。この液をドクターブレードで電荷発生層上に塗布し、80℃で3時間乾燥させ感光体を作製した。この感光体の電子写真特性評価を実施例1～7と同様にして測定した。なお、比較例9として供試化合物の一方の代わりに比較化合物1を用いた。結果を表26に示した。

【0064】

【表13】

供試化合物 (使用量)	ポリマー	有機溶剤	電荷発生層
実施例35 例示化合物1 (0.5部) 例示化合物63 (0.5部)	H-2 (1部)	ジクロロエ タン	$\pi-H_2$ P c
実施例36 例示化合物1 (0.4部) 例示化合物63 (0.6部)	H-2 (1部)	ジクロロエ タン	$\pi-H_2$ P c
実施例37 例示化合物21 (0.5部) 例示化合物63 (0.5部)	H-2 (1部)	ジクロロエ タン	$\pi-H_2$ P c
実施例38 例示化合物47 (0.4部) 例示化合物63 (0.6部)	H-2 (1部)	テトラヒド ロフラン	$\pi-H_2$ P c
(比較例9) 比較化合物1 (0.4部) 例示化合物63 (0.6部)	H-2 (1部)	ジクロロエ タン	$\pi-H_2$ P c

【0065】表26からも明らかな通り、実施例本発明の感光体は、比較化合物1を用いて作製した比較例9の感光体に比較して、残留電位が小さく、感度 $E_{1/8}$ も小さく、電子写真特性が優れていることが判明した。

【0066】実施例39、40

電荷発生層として π 型無金属フタロシアニン ($\pi-H_2$ P c) を用いた。電荷輸送物質として表14に示した供試化合物1部及び式 (J-1) で表されるビスフェノー

ルA/ビフェノール型共重合ポリカーボネート樹脂 (出光興産 (株) 製) を有機溶剤中で溶解した。この液をドクターブレードで電荷発生層上に塗布し、80℃で3時間乾燥させ感光体を作製した。この感光体の電子写真特性評価を実施例1～7と同様にして測定した。結果を表27に示した。

【0067】

【表14】

供試化合物 (使用量)	ポリマー	有機溶剤	電荷発生層
実施例39 例示化合物1 (0.3 部) 例示化合物61 (0.7 部)	J-1 (1部)	テトラヒド ロフラン	τ -H ₂ P c
実施例40 例示化合物42 (0.4 部) 例示化合物61 (0.6 部)	H-2 (1部)	テトラヒド ロフラン	τ -H ₂ P c

【0068】実施例41、比較例10
式(O)で表されるビスアゾ顔料1部とポリカーボネート樹脂(三菱瓦斯化学(株)製:商品名「ユーピロンE-2000」)1部をジクロロエタン30部を溶剤としてボールミルで5時間混練した。得られた顔料分散液をポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム上にアルミニウムを蒸着したシート上にワイヤーバーを用いて塗布し、50℃で3時間乾燥して約1 μ mの厚さに電荷担体発生層を作った。更に、表15に示した供試化合物1部及び式(J-1)で表されるビスフェノールA/ビスフェノール型共重合ポリカーボネート樹脂(出光興産(株)製)をジクロロエタン中で溶解した。この液をドクターブレードで電荷発生層上に塗布し、80℃で3時

間乾燥させ感光体を作製した。この感光体の電子写真特性評価を実施例1〜7と同様にして測定した。なお、比較例10として供試化合物の一方の代わりに比較化合物1を用いた。比較例10の供試化合物1部を式(J-1)で表わされるビスフェノールA/ビスフェノール型共重合ポリカーボネート樹脂(出光興産(株)製)1部と共に有機溶剤としてジクロロエタン8部を用いて混合溶解し、ドクターブレードでビスアゾ(O)を用いた電荷発生層上に塗布し、80℃で3時間乾燥させ感光体を作製した。結果を表28に示した。

【0069】

【表15】

供試化合物 (使用量)	ポリマー	有機溶剤	電荷発生層
実施例41 例示化合物47 (0.4 部) 例示化合物63 (0.6 部)	J-1 (1部)	ジクロロエ タン	B l s A z o (O)
(比較例10) 比較化合物1 (0.4 部) 例示化合物63 (0.6 部)	J-1 (1部)	ジクロロエ タン	B l s A z o (O)

【0070】表28からも明らかな通り、実施例41の本発明の感光体は、比較化合物1を用いて作製した比較例10の感光体に比較して、残留電位が小さく、感度E_{1/2}も小さく、電子写真特性が優れていることが判明した。なお、感度E_{1/6}は測定不可能であった。

【0071】実施例42、43、比較例11
銅フタロシアニン(CuPc)1部とブチラール樹脂(積水化学工業(株)製:ポリビニルブチラールB-1)1部をテトラヒドロフラン30部を溶剤としてボールミルで5時間混練した。得られた顔料分散液をポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム上にアルミニウムを蒸着したシート上に塗布し、50℃で2時間乾燥

させた。更に、表16に示した供試化合物1部及び式(H-2)で表されるポリカーボネート樹脂(三菱瓦斯化学(株)製:ポリカーボネートZ)1部を有機溶剤8部中で混合溶解した。この液をドクターブレードで電荷発生層上に塗布し、80℃で3時間乾燥させ感光体を作製した。この感光体の電子写真特性評価を実施例1〜7と同様にして測定した。なお、比較例11として供試化合物の一方の代わりに比較化合物1を用いた。結果を表29に示した。

【0072】

【表16】

供試化合物 (使用量)	ポリマー	有機溶剤	電荷発生層
実施例42 例示化合物1 (0.4 部) 例示化合物63 (0.6 部)	H-2 (1部)	ジクロロエ タン	CuPc
実施例43 例示化合物42 (0.3 部) 例示化合物61 (0.7 部)	H-2 (1部)	ジクロロエ タン	CuPc
(比較例11) 比較化合物1 (0.4 部) 例示化合物63 (0.6 部)	H-2 (1部)	ジクロロエ タン	CuPc

表29からも明らかな通り、実施例42、43の本発明の感光体は、比較化合物1を用いて作製した比較例11感光体に比較して、残留電位が小さく、感度 $E_{1/2}$ 及び感度 $E_{1/6}$ も小さく、電子写真特性が優れていることが判明した。

【0073】実施例44、比較例12

実施例42、43と同様にして電荷発生層を作製した。表17に示した供試化合物1部及び式(J-1)で表されるビスフェノールA/ビフェノール型共重合ポリカー

ボネート樹脂(出光興産(株)製)1部を有機溶剤8部中で混合溶解した。この液をドクターブレードで上記電荷発生層上に塗布し、80℃で3時間乾燥させ、感光体を作製した。このようにして得た感光体の電子写真特性を実施例1～7と同様にして測定した。なお、比較例12として供試化合物の一方の代わりに比較化合物1を用いた。結果を表30に示した。

【0074】

【表17】

供試化合物 (使用量)	ポリマー	有機溶剤	電荷発生層
実施例44 例示化合物47 (0.4 部) 例示化合物63 (0.6 部)	J-1 (1部)	ジクロロエ タン	CuPc
(比較例12) 比較化合物1 (0.4 部) 例示化合物63 (0.6 部)	H-2 (1部)	ジクロロエ タン	CuPc

【0075】表30からも明らかな通り、実施例44の本発明の感光体は、比較化合物1を用いて作製した比較例12の感光体に比較して、残留電位が小さく、感度 $E_{1/2}$ 及び感度 $E_{1/6}$ も小さく、電子写真特性が優れていることが判明した。

【0076】実施例45

例示化合物47と例示化合物63をそれぞれ0部及び1部、0.2部及び0.8部、0.4部及び0.6部、0.6部及び0.4部、0.8部及び0.2部、0.9部及び0.1部、0.95部及び0.05部、1部及び0部の8通りの割合で混合した混合電荷輸送物質1部と構造式(H-2)で表されるポリカーボネート樹脂1部をジクロロエタン8部中で混合溶解した。これらの溶液をそれぞれドクターブレードでポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム上にアルミを蒸着したシート上に塗布し、80℃で3時間乾燥させた。例示化合物47のみを1部用いた場合は、製膜後、放置すると感光体膜中にクラックが生じた。更に、これら8通りの電荷輸送

層上に半透明金電極を蒸着して電荷キャリア移動度をそれぞれ測定した。キャリア移動度の測定は、光源としてパルス半値幅0.9nsec、波長337nmの窒素ガスレーザーを用い、Time-of-flight法(田中聡明、山口康浩、横山正明：電子写真，29，366(1990))にて行った。25℃、25V/ μ mでの測定結果を第1図に示した。

【0077】比較例13～17

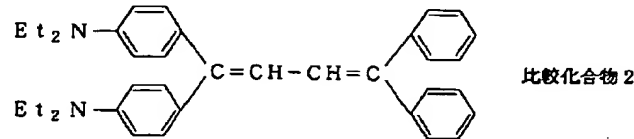
比較例13として例示化合物47及び比較化合物1、比較例14として例示化合物47及び後記比較化合物2、比較例17として例示化合物63及び後記比較化合物5をそれぞれ0部及び1部、0.05部及び0.95部、0.1部及び0.9部、0.2部及び0.8部、0.4部及び0.6部、0.5部及び0.5部、0.6部及び0.4部、0.8部及び0.2部、0.9部及び0.1部、1部及び0部の10通りの割合で混合した混合電荷輸送物質1部、或いは比較例15として例示化合物47及び後記比較化合物3、比較例16として例示化合物4

7及び後記比較化合物4をそれぞれ0部及び1部、0.05部及び0.95部、0.1部及び0.9部、0.2部及び0.8部、0.4部及び0.6部、0.6部及び0.4部、0.8部及び0.2部、0.9部及び0.1部、1部及び0部の9通りの割合で混合した混合電荷輸送物質1部と、式(H-2)で表されるポリカーボネート樹脂1部をジクロロエタン8部中で混合溶解した。これらの溶液をそれぞれドクターブレードでポリエチレン

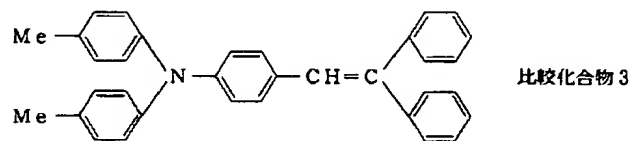
テレフタレート(PET)フィルム上にアルミを蒸着したシート上に塗布し、80℃で3時間乾燥させ感光体を作製した。このようにして得た感光体の電荷キャリア移動度を実施例45と同様にして測定した。測定結果を第2図乃至第6図に示した。

【0078】

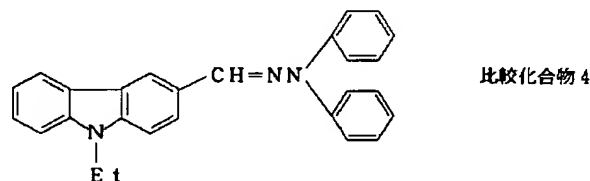
【化27】



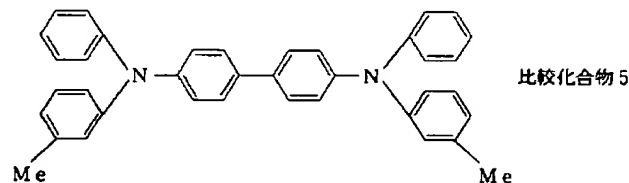
【化28】



【化29】



【化30】



【0079】第1図乃至第6図からも明らかな通り、一般式(1)で表されるトリフェニルアミン化合物と一般式(2)で表されるヒドラゾン化合物とを組み合わせた場合には、移動度が低下せず、一般式(2)で表されるヒドラゾン化合物に一般式(1)で表されるトリフェニルアミン化合物を加えるに従って移動度が上昇する組み合わせであることが認められた。

【0080】実施例46、比較例18

浸漬塗工法を用いてアルミニウムドラム上に下引き層、電荷発生層及び電荷輸送層を順次積層し、膜厚20μmの感光体ドラムを作製した。電荷発生層は、特開平121、256号公報に記載した方法に従って、ブチラル樹脂(積水化学工業(株)製:商品名「ポリビニルブチラルBL-1」)35部をテトラヒドロフラン1、425部に溶解させて得た接着剤樹脂溶液に、結晶性オキシチタニルフタロシアニン40部を加え、ガラスビーズと共に2時間振動ミルを用いて分散させたものを用い

た。電荷輸送層は、例示化合物47及び例示化合物63をそれぞれ0.2部及び0.8部、式(H-2)で表されるポリカーボネート樹脂(三菱瓦斯化学(株)製:商品名「ポリカーボネートZ」)1部及びジクロロエタン8部中で混合溶解、或いはこれに酸化防止剤としてα-トコフェロールを0.1部を加え混合溶解した。

【0081】電子写真特性は、シンシア99HC(ジェンテック社製)を使って測定した。また、この塗布液を2ヶ月暗中で放置した後、同様に感光体を作製した。保持率は、感光体にコロナ放電を行って帯電せしめ、初期帯電電位に対する暗所で5秒後の表面電位と初期帯電電位の帯電電位低下量の比率から求めた。半減露光量 $E_{1/2}$ は、表面電位(-600V)が初期表面電位の1/2(-300V)となるまでの時間を求めて、半減露光量 $E_{1/2}$ (μJ/cm²)を算出した。また、 E_{100} は初期表面電位(-600V)が-100Vに減衰させるに必要な照射エネルギーである。

【0082】なお、比較例18として例示化合物63を1部、式(H-2)で表されるポリカーボネート樹脂(三菱瓦斯化学(株)製:商品名「ポリカーボネートZ」)1部及びジクロロエタン8部中で混合溶解、或いはこれに酸化防止剤として α -トコフェロールを0.1部を加え混合溶解したものを用いた。結果を表31に示した。表31からも明らかな通り、本実施例46で得られた本発明の感光体は、例示化合物63のみで得られた比較例18の感光体に比較して、塗布液放置前後の特性変化が少なく、例示化合物47を例示化合物63に混合した感光体は、塗布液の安定性が増加することができた。

【0083】実施例47、比較例19

例示化合物47及び例示化合物63をそれぞれ0.4部及び0.6部、の混合体を、任意の割合で式(H-2)で表されるポリカーボネート樹脂(三菱瓦斯化学(株)製:商品名「ポリカーボネートZ」)1部とジクロロエタン9部中から成るポリマー溶液2.0g中に加熱して

溶解した。溶解後、暗室、室温下で放置したときの結晶の析出を観察した。なお、比較例19として例示化合物47のみを用いて、上記と同様にして観察した。結果は例示化合物47及び例示化合物63の混合体は、0.4g以上を加えた際に結晶の析出が見られ、例示化合物47のみでは、0.02g以上を加えた際に結晶の析出が見られた。

【0084】また、例示化合物47及び例示化合物63の混合体は、溶液中で放置しても結晶の析出が生じにくかったが、例示化合物47のみでは、溶解後、放置すると溶液中に結晶が生じた。実施例46と同様に初期特性及び2ヶ月暗中で放置した後の特性を測定した。結果を表31に示した。表31から明らかなように実施例47で得られた感光体は、比較例19の感光体と比較して放置前後の特性変化が少なく安定であった。

【0085】

【表18】

実施例 No.	V ₀ (-V)	V ₁ (-V)	V ₁₁₀ (-V)	E _{1/2} (lux.s)	E _{1/6} (lux.s)
1	932	603	12	0.83	2.51
2	971	671	11	0.72	1.98
3	789	398	3	0.75	2.61
4	923	756	0	1.33	3.33
5	1072	951	0	1.19	2.82
6	1118	988	11	1.15	2.73
7	1009	815	0	1.11	2.51
比較例1	924	624	55	1.14	6.91

【0086】

【表19】

実施例 No.	V ₀ (-V)	V ₁ (-V)	V ₁₁₀ (-V)	E _{1/2} (lux.s)	E _{1/6} (lux.s)
8	835	478	4	0.75	2.42
9	1018	869	0	1.07	2.48
10	963	729	1	1.20	2.85
11	992	864	0	1.10	2.57
12	999	830	4	1.21	2.83
13	1028	896	0	1.14	2.73
比較例3	921	569	44	0.94	5.95

【0087】

【表20】

実施例 No.	V ₀ (-V)	V ₁ (-V)	V ₁₁₀ (-V)	E _{1/2} (lux.s)	E _{1/6} (lux.s)
14	821	429	2	0.49	1.39
15	693	463	2	0.37	0.80
16	775	540	0	0.36	0.86
17	697	479	1	0.30	0.63
比較例 4	718	285	48	1.25	48.70

【0088】

【表21】

実施例 No.	V ₀ (-V)	V ₁ (-V)	V ₁₁₀ (-V)	E _{1/2} (lux.s)	E _{1/6} (lux.s)
18	732	336	3	0.42	1.16
19	702	421	2	0.34	0.95
比較例 5	712	247	35	1.19	31.02

【0089】

【表22】

実施例 No.	V ₀ (-V)	V ₁ (-V)	V ₁₁₀ (-V)	E _{1/2} (lux.s)	E _{1/6} (lux.s)
20	860	666	14	3.71	9.02
21	1003	857	5	3.65	8.28
22	812	695	0	3.71	8.51
23	1033	905	6	3.62	8.06
24	889	773	3	3.75	8.23
25	751	647	0	4.12	8.95
26	651	560	0	4.39	9.46
27	988	859	1	3.72	8.07
比較例 6	931	792	32	4.25	10.78

【0090】

【表23】

実施例 No.	V ₀ (-V)	V ₁ (-V)	V ₁₁₀ (-V)	E _{1/2} (lux.s)	E _{1/6} (lux.s)
28	1219	753	0	3.07	6.32
29	712	594	1	3.77	8.33
30	806	655	1	2.98	6.11
比較例 7	916	773	33	4.21	10.48

【0091】

【表24】

実施例 No.	V ₀ (-V)	V ₁ (-V)	V ₁₁₀ (-V)	E _{1/2} (lux.s)	E _{1/6} (lux.s)
31	968	727	7	1.53	3.28
32	980	790	2	1.56	3.21
33	723	479	1	0.93	1.91
比較例 8	1042	834	45	1.84	5.16

【0092】

【表25】

実施例 No.	V ₀ (-V)	V ₁ (-V)	V ₁₁₀ (-V)	E _{1/2} (lux.s)	E _{1/6} (lux.s)
34	775	621	7	3.23	7.74

【0093】

【表26】

実施例 No.	V ₀ (-V)	V ₁ (-V)	V ₁₁₀ (-V)	E _{1/2} (lux.s)	E _{1/6} (lux.s)
35	594	278	7	0.84	3.94
36	934	752	20	1.73	3.88
37	665	344	5	0.85	2.46
38	703	531	0	0.86	1.69
比較例 9	596	290	43	1.53	35.64

【0094】

【表27】

実施例 No.	V ₀ (-V)	V ₁ (-V)	V ₁₁₀ (-V)	E _{1/2} (lux.s)	E _{1/6} (lux.s)
39	620	354	7	0.84	2.44
40	640	355	5	0.77	1.85

【0095】

【表28】

実施例 No.	V ₀ (-V)	V ₁ (-V)	V ₁₁₀ (-V)	E _{1/2} (lux.s)	E _{1/6} (lux.s)
41	1019	803	93	2.95	6.00
比較例10	850	750	120	4.53	—

【0096】

【表29】

実施例 No.	V_0 (-V)	V_1 (-V)	V_{110} (-V)	$E_{1/2}$ (lux.s)	$E_{1/8}$ (lux.s)
42	1026	891	14	2.48	5.49
43	1022	898	9	2.35	5.16
比較例11	979	792	50	2.84	8.12

【0097】

【表30】

実施例 No.	V_0 (-V)	V_1 (-V)	V_{110} (-V)	$E_{1/2}$ (lux.s)	$E_{1/8}$ (lux.s)
44	987	824	6	2.60	5.61
比較例12	1071	918	59	2.79	7.54

【0098】

【表31】

実施例No.		初期特性			2ヶ月放置		
		保持率 (%)	感度 $E_{1/2}$ ($\mu J/cm^2$)	感度 E_{100} ($\mu J/cm^2$)	保持率 (%)	感度 $E_{1/2}$ ($\mu J/cm^2$)	感度 E_{100} ($\mu J/cm^2$)
46	酸化防止剤 有り	95.3	0.14	0.60	95.8	0.14	0.77
比較例18	酸化防止剤 有り	94.5	0.14	0.60	94.8	0.16	1.05
47	酸化防止剤 無し	95.9	0.13	0.56	95.4	0.13	0.60
比較例19	酸化防止剤 無し	94.0	0.14	0.67	95.1	0.14	0.78

【0099】

【発明の効果】本発明によって得られる電荷輸送材料は、電荷移動材の濃度を上げずにキャリア移動度を向上することができ、該電荷輸送材料を含有して成る電子写真感光体は、感度が良好で、残留電位が小さい等の優れた電子写真特性を有しており、極めて有用性が高いものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の感光体の電荷キャリア移動度を示す図。

【図2】比較例の感光体の電荷キャリア移動度を示す図。

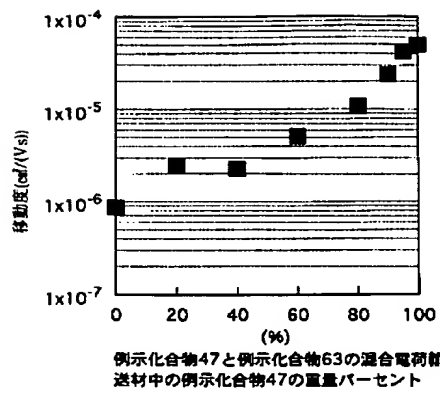
【図3】比較例の感光体の電荷キャリア移動度を示す図。

【図4】比較例の感光体の電荷キャリア移動度を示す図。

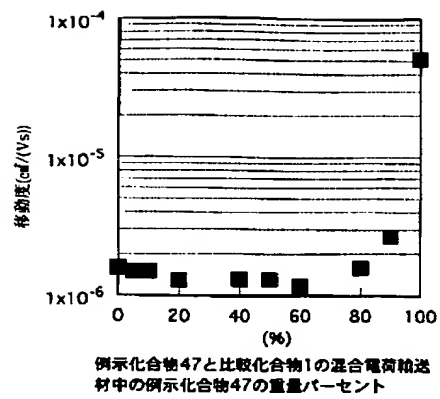
【図5】比較例の感光体の電荷キャリア移動度を示す図。

【図6】比較例の感光体の電荷キャリア移動度を示す図。

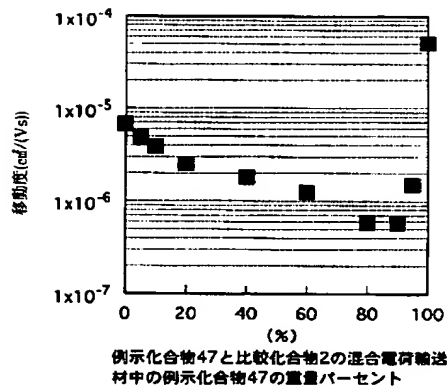
【図1】



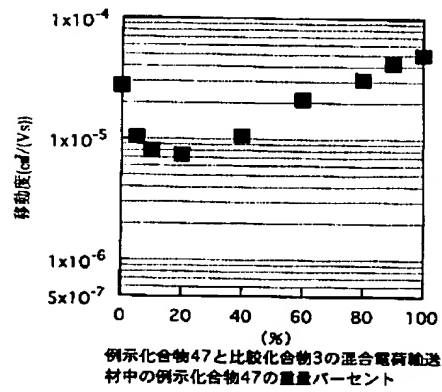
【図2】



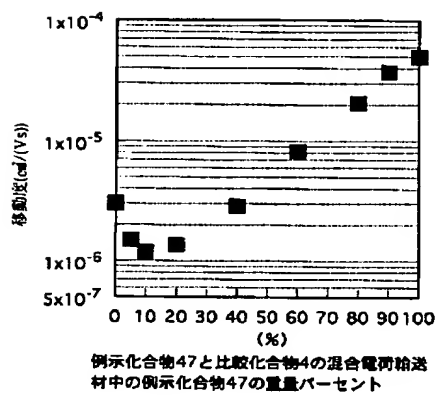
【図3】



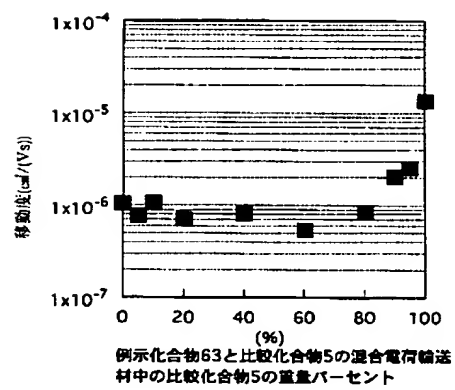
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 萩原 利光

神奈川県平塚市西八幡1丁目4番11号 高
砂香料工業株式会社総合研究所内